

# Synthesen ausgehend von 1-Methoxy- buten(1)-in(3)

Bohlmann, Ferdinand  
Viehe, Heinz-Günter

Veröffentlicht in:  
Abhandlungen der Braunschweigischen  
Wissenschaftlichen Gesellschaft Band 6, 1954, S. 41-46



Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig

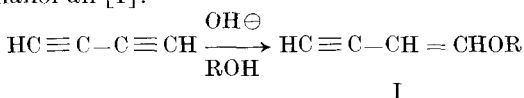
# Synthesen ausgehend von 1-Methoxy-buten(1)-in(3)

Von Ferdinand Bohlmann und Heinz-Günter Viehe

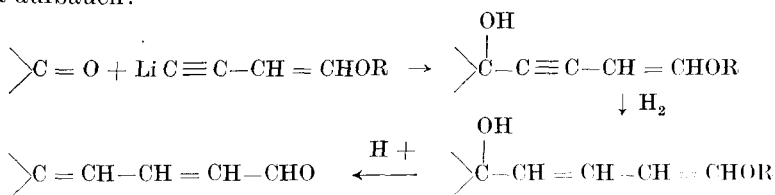
Vorgelegt von Herrn H. H. Inhoffen

*Summary: Starting with 1-methoxy-butene(1)-in(3) there are two possibilities for the synthesis of longchained  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated aldehyd-acetales. Both ways are described. The first involves the formation of the C-C-linkage by application of the acetylene-Grignard-synthesis, followed by partial hydrogenation. The second begins with the hydrogenation to 1-methoxy-butadiene, followed by methoxy-bromination to  $\gamma$ -bromo-crotonaldehyde-acetal and its condensation with alkali-metalorganic compounds as sodium malonicester or alkali cyanide.*

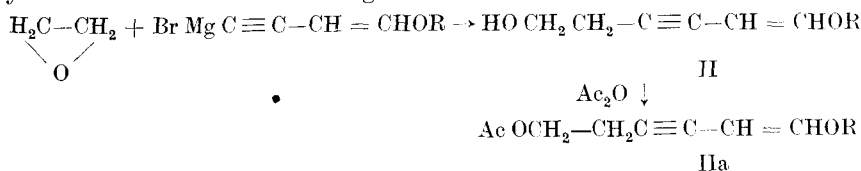
1-Methoxy-buten(1)-in(3) [1] ist durch Arbeiten der Chemischen Werke Hüls technisch zugänglich geworden. Das als Nebenprodukt bei der Lichtbogensynthese des Acetylens anfallende Diacetylen lagert in Gegenwart von Alkali glatt Methanol an [1]:



Dieser Vinyläther wurde schon für verschiedene Synthesen mit Erfolg verwandt [2]. So lassen sich z. B. ungesättigte Aldehyde nach dem folgenden Schema aufbauen:

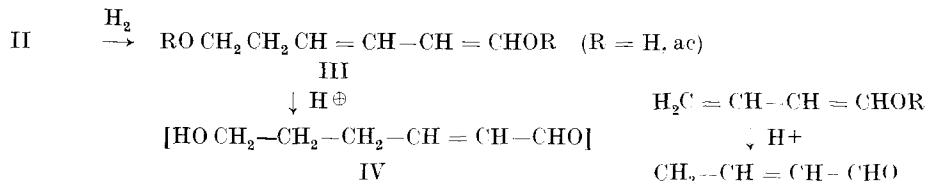


Die Grignardverbindung des Methoxy-butenins läßt sich ebenfalls verwenden, wenn man in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel arbeitet. In Äther ist der Komplex zu schwer löslich und führt daher zu unvollständiger Umsetzung. Für eine Synthese wurden Verbindungen mit 6 C-Atomen und zwei funktionellen Gruppen benötigt. Eine solche Substanz läßt sich darstellen durch Umsatz der Grignardverbindung aus Methoxy-butenin mit Äthylenoxyd. Der Alkohol II entsteht in guter Ausbeute:

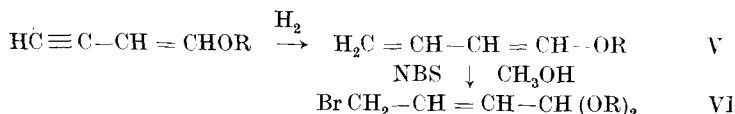


Es ist dabei notwendig, den zunächst entstandenen Komplex zu erhitzen, erst dann erfolgt unter Ringöffnung die Bildung des Alkohols. Führt man die Reaktion in der Kälte durch, so entsteht bei der Hydrolyse das Brom-

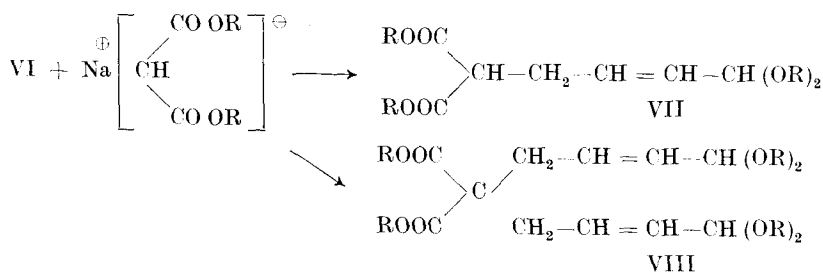
hydrin (vgl. [3]). Der Alkohol II wurde als Acetat und  $\beta$ -Anthrachinoncarbonsäureester charakterisiert. Die partielle Hydrierung liefert das Dien III, das durch  $H^+$ -Ionen glatt zum Aldehyd IV gespalten wird, wenn man diesen als Dinitrophenylhydrazon abfängt, sonst tritt bei der Aufarbeitung weitgehende Verharzung ein. Dieses Ergebnis konnte trotz mannigfaltiger Variation der Versuchsbedingungen nicht geändert werden. Entscheidend ist hierbei die OH-Gruppe, denn Methoxy-butadien gibt unter den gleichen Bedingungen glatt Crotonaldehyd:



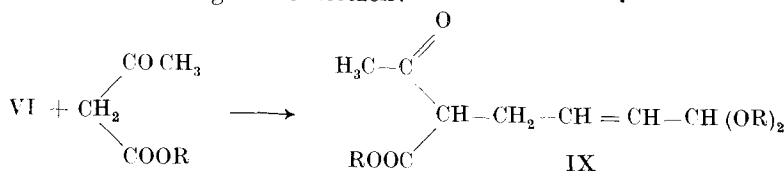
Methoxybutadien wurde bisher durch Alkoholabspaltung aus Crotonaldehydacetal dargestellt [4]. Dieses Butadien-derivat läßt sich durch partielle Hydrierung leicht aus dem Methoxy-butenin gewinnen. Nach einer Methode von W. Flaig [4] wird Methoxybutadien durch Anlagerung von Methylhypobromid, das man aus Bromsuccinimid und Methanol leicht in Lösung erhält, glatt in das sehr reaktionsfähige  $\gamma$ -Brom-crotonaldehyd-acetal übergeführt:



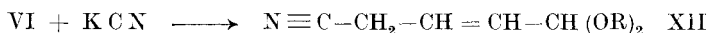
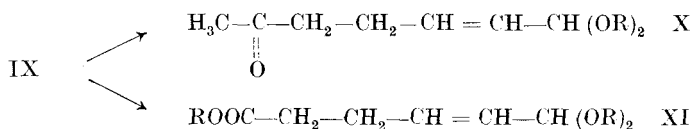
Dieses Bromacetal ist gut geeignet zum Aufbau bifunktioneller Verbindungen. So läßt es sich z. B. glatt mit Natrium-malonester umsetzen:



Als Nebenprodukt wurde das Dikondensationsprodukt VIII isoliert. Beide Verbindungen geben in saurer Lösung Dinitrophenylhydrazone, die die für  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Aldehyd-Dinitrophenylhydrazone charakteristische Lichtabsorption aufweisen (vgl. Tab. I). In gleicher Weise läßt sich das Bromacetal auch mit Acetessigester umsetzen:



Die Verbindung gibt ein Mono- und ein Bis-dinitrophenylhydrazon, wobei zuerst die acetalisierte Aldehydgruppe reagiert, was aus dem U.V.-Spektrum klar zu erkennen ist (vgl. Tab. 1). Die alkoholische Säurespaltung gibt als Hauptprodukt das Ketoacetal X:



Das Esteracetal konnte nur in kleiner Menge im unreinen Zustand isoliert werden. Auch der Malonester VII gibt nach partieller Verseifung und Decarboxylierung nur wenig Ester XI. Das Bromacetal VI liefert nach Umsatz mit Kaliumcyanid das Nitril XII. Auch dieses gibt ein Dinitrophenylhydrazon mit charakteristischer UV.-Absorption (vgl. Tab. 1). Alle Acetale lassen sich sauer in die freien Aldehyde spalten, die allerdings sehr empfindlich sind.

Tabelle 1. Dinitrophenylhydrazone der dargestellten Verbindungen

D N P H von	Schmp.	$\lambda_{\text{max}}$ in m $\mu$
$\text{HOCH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$	153°	375
$\text{ROOC} \begin{array}{l} \nearrow \\ \searrow \end{array} \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$	132,5°	375
$\text{ROOC} \begin{array}{l} \nearrow \\ \searrow \end{array} \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \\ \searrow \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO} \\ \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO} \end{array}$	168—69°	375
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{C} \\ \nearrow \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO} \end{array}$	116,5°	374
$\text{ROOC} \begin{array}{l} \nearrow \\ \searrow \end{array} \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$	164,5°	370

Herrn Dr. W. Franke, Chemische Werke Hüls, danken wir für das Methoxy-butenin.

### Beschreibung der Versuche

#### 1-Methoxy-hexen(1)-in(3)-ol(6) (II)

Zu einer Grignardlösung aus 25 g Magnesium und 120 g Äthylbromid in 175 cm Tetrahydrofuran wurden unter Rühren 82 g 1-Methoxy-buten(1)in(3) getropft. Zur völligen Umsetzung wurde nach beendeter Zugabe noch 45 Min. gerührt und dann unter starker Kühlung innerhalb von 30 Min. 75 cm Äthylenoxyd zugetropft. Anschließend wurde 45 Min. zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten auf Eis gegossen und mit 20proz. Schwefelsäure neutralisiert. Die wässrige Phase wurde 5mal ausgeäthert, die vereinigten Auszüge

getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde im Vakuum destilliert. Die Hauptfraktion siedet bei 0,2 mm bei 89°, Ausbeute 88 g (70% d. Th.). Der Vorlauf siedet bei 760 mm bei 149–50°. Es handelt sich um Äthylenbromhydrin.

Der Alkohol zeigte ein Max. bei 237 m $\mu$  ( $\epsilon$  = 13100).

*$\beta$ -Anthrachinoncarbonsäureester*: 1 g des Alkohols wurde in 4 ccm Benzol und 2 ccm Pyridin mit einer Lösung von 1 g  $\beta$ -Anthrachinoncarbonsäurechlorid in 15 ccm Benzol 1 Std. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Zerstörung überschüssigen Säurechlorids wurde mit Äther isoliert. Der Ätherrückstand wurde aus Aceton/Ligroin umkristallisiert. Hellgelbe Kristalle, Schmp. 134,5–35°.

Analyse:

C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub> (340,3) Ber: C 71,76 H 4,74 Gef: C 72,40 H 4,58

1-Methoxy-hexen(1)-in(3)-ol(6)-acetat (IIa)

Zu 120 ccm Essigsäureanhydrid und 20 ccm Pyridin wurden unter Kühlung 80 g Methoxy-hexen-in-ol gegeben. Nach 36stündigem Stehen bei 0° wurde im Vakuum eingeeengt, in Wasser aufgenommen, neutralisiert und in Äther aufgenommen. Der Ätherrückstand wurde im Vakuum destilliert.

Kp<sub>0,2</sub> 101–05°, Ausbeute 90 g (84,5% d. Th.).

Analyse:

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> (168,2) Ber: C 64,26 H 7,12 Gef: C 63,16 H 7,14

Die Substanz nahm auf der Waage an Gewicht zu (Wasser?).

1-Methoxy-hexadien(1,3)-ol(6)acetat (III, R = A c)

88 g Methoxy-hexen-in-ol-acetat wurden in 200 ccm Methanol mit 9 g chinolinvergifteter 4proz. Palladiumkohle bis zur Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff hydriert. Nach Aufarbeitung wurde im Vakuum destilliert, Kp<sub>0,5</sub> 85°,  $\lambda_{\max}$  = 246 m $\mu$  ( $\epsilon$  = 14550).

Dinitrophenylhydrazon des entsprechenden Aldehyds (IV):

0,5 g Enoläther III wurden in 50 ccm Methanol mit 1 g Dinitrophenylhydrazin und 0,5 ccm Salzsäure 5 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Die beim Erkalten ausfallenden Kristalle wurden aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 153°.

Analyse:

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub> (294,3) Ber: C 48,98 H 4,80 Gef: C 48,88 H 4,70

Bei der Hydrazonbildung wurde die Acetatgruppe verseift.

1,1-Dicarbäthoxy-5,5-dimethoxy-penten(3) (VII)

82 g Methoxy-buten-in wurden in 150 ccm Methanol mit 8 g chinolinvergifteter Palladiumkohle partiell hydriert. Nach Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff konnte keine Silbersalzbildung mehr beobachtet werden. Nach Abfiltrieren des Katalysators wurde das Methoxy-butadien mit dem Methanol zusammen überdestilliert und die so erhaltene Lösung unter Kühlung mit 1 Mol N-Bromsuccinimid umgesetzt. Das ausgeschiedene Succinimid wurde

abgesaugt und die erhaltene Lösung ohne weitere Reinigung mit einer Lösung von 1,2 Mol Natrium-malonester in 600 ccm Alkohol umgesetzt. Zur Beendigung der Reaktion wurde 45 Min. zum Sieden erhitzt, mit Wasser zersetzt, der Alkohol abdestilliert und in Äther aufgenommen. Nach Verdampfen des Äthers wurde im Vakuum destilliert,  $K_{p0,05}$  122–27°, Ausbeute 132 g (50% d. Th.)  $K_{p0,2}$  170° (Disubstitutionsprodukt VIII).

Das Dinitrophenylhydrazon des dem Acetal entsprechenden Aldehyds schmolz bei 132,5°.

Analyse:

$C_{17}H_{20}O_8N_4$  (408,4) Ber: C 50,00 H 4,94 Gef: C 49,83 H 4,96

Das Dinitrophenylhydrazon des Dikondensationsproduktes schmolz von 168–69°.

Analyse:

$C_{27}H_{28}O_{12}N_8$  (656,6) Ber: C 49,39 H 4,50 Gef: C 49,43 H 4,39

### 3-Carbäthoxy-7,7-dimethoxy-hepten(5)-on(2) (IX)

Die 1½fache Menge der oben dargestellten methanolischen Lösung von  $\gamma$ -Brom-crotonaldehyd-dimethylacetal wurde mit 2 Molen Natracetessigester in 500 ccm Alkohol umgesetzt. Es wurde eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt und wie oben beim Malonesterkondensationsprodukt aufgearbeitet.  $K_{p0,2}$  118–20°, Ausbeute 132 g (36% d. Th. bezogen auf Methoxy-butenin). Mit Dinitrophenylhydrazon wurden rote Kristalle vom Schmp. 116,5° erhalten.

Analyse:

$C_{16}H_{18}O_7N_4$  (378,3) Ber: C 50,71 H 4,77 Gef: C 50,79 H 4,80

### 1,1-Dimethoxy-4-cyan-buten(3) (XII)

Die aus einem Mol Methoxy-buten-in erhaltene Lösung von  $\gamma$ -Brom-crotonaldehyd-acetal wurde unter Kühlung mit einer wässrigen Lösung von 35 g Kaliumcyanid versetzt. Nach 2½ Stunden wurde in Äther aufgenommen, neutralgewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde im Vakuum destilliert. Die Hauptfraktion siedete bei der zweiten Destillation bei 16 mm von 100–106°, Ausbeute 16 g.

Mit Dinitrophenylhydrazin wurde ein Derivat vom Schmp. 164,5° erhalten.

Analyse:

$C_{11}H_9O_4N_5$  (275,2) Ber: C 47,88 H 3,50 Gef: C 47,92 H 3,32

*Spaltung zum Aldehyd:* 15 g Acetal wurden mit 15 ccm 0,5proz. Schwefelsäure und 20 ccm Äthanol 90 Min. auf 50–60° erwärmt. Dann wurde mit Äther extrahiert, sorgfältig neutralgewaschen, getrocknet und im Vakuum eingedampft. Der dunkelgefärbte Rückstand wurde im Vakuum destilliert,  $K_{p12}$  65–75°, bei nochmaliger Destillation siedet die Hauptmenge bei 70°, Ausbeute 8,5 g (84% d. Th.). Mit Dinitrophenylhydrazon wurde das gleiche Hydrazon erhalten (Schmp. 164,5°).

### Zusammenfassung

Ausgehend von 1-Methoxybuten-(1)-in-(3) werden zwei Wege zur Darstellung  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigter Aldehydacetale beschrieben. Entweder wird eine Grignard-Synthese durchgeführt und anschließend partiell hydriert oder umgekehrt erst hydriert und nach Anlagerung von Methylhypobromit zum  $\gamma$ -Bromcrotonaldehydacetal mit Natrium-Malonester oder -acetessigester umgesetzt.

### Literatur

- [1] T. Herbertz, B. 85, (1952), S. 475.
- [2] H. H. Inhofen, F. Bohlmann und G. Rummert, A. 569, (1950), S. 226; F. Bohlmann, Chem. Ber. 84, (1951), S. 545.
- [3] R. Huston und H. D'Arcy, J. org. Chemie 18, (1953), S. 61.
- [4] W. Flaig, A. 568, (1950), S. 25.

*Organisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule Braunschweig.*